

PCT/JP03/09003

16.07.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 9 7 8 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 1 9 7 8 6]

出 願 人 住 化 武 田 農 薬 株 式 会 社
Applicant(s):

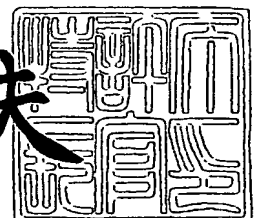
BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 185282

【提出日】 平成14年 7月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A01N 47/36
C07D471/04

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市春日 1 丁目 7 - 9 武田春日ハイツ 2 0
4 号

【氏名】 田中 易

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡千代田町下稲吉 2 6 0 7 番地 8 シティー
ナ神立 B - 1 1 0 3

【氏名】 梶原 ゆかり

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市春日 2 丁目 3 6 - 3 - 5 0 1

【氏名】 野口 誠

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県新治郡千代田町下稲吉 2 6 0 7 番地 8 シティー
ナ神立 B - 1 1 0 3

【氏名】 梶原 武志

【特許出願人】

【識別番号】 000002934

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町四丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 武田薬品工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100081422

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 光雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 10246

【出願日】 平成14年 1月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0106291

【プルーフの要否】 要

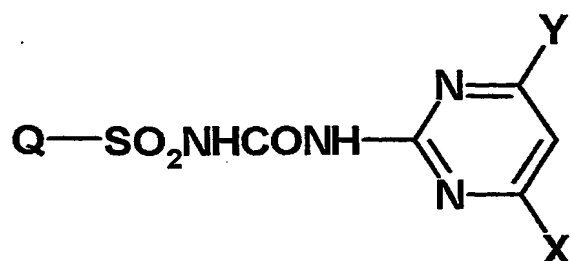
【書類名】 明細書

【発明の名称】 縮合複素環スルホニル尿素化合物を含有する除草剤およびそれを用いる雑草の防除方法

【特許請求の範囲】

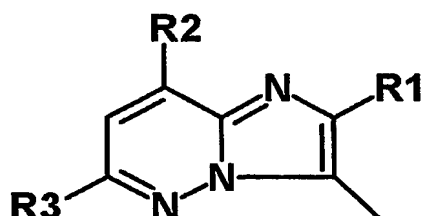
【請求項 1】 式

【化 1】

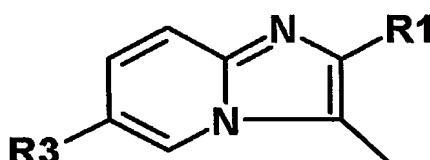


〔式中、Qは、式

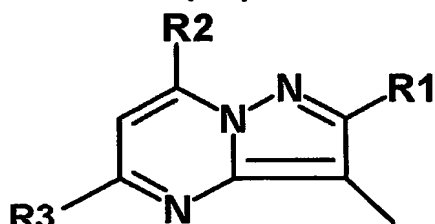
【化 2】



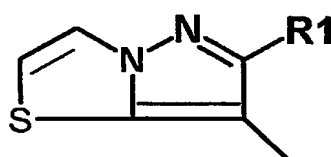
(Q1)



(Q2)



(Q3)



(Q4)

〔式中、R1は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、

R2は、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級ア

ルキル基を、

R 3 は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を示す。) で表される縮合複素環基を、

X および Y は、同一または異なって、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。) で表される化合物またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に卓効を示す除草剤。

【請求項 2】 R 1 がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルキルチオ基または低級アルキルスルホニル基を、R 2 が水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R 3 がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基またはジ低級アルキルアミノ基を、X および Y が、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基である請求項 1 記載の除草剤。

【請求項 3】 R 1 がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基または低級アルキルスルホニル基を、R 2 が水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R 3 がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基またはジ低級アルキルアミノ基を、X および Y が、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基である請求項 1 記載の除草剤。

【請求項 4】 Q が式 Q 1 または Q 4 で表される縮合複素環基である請求項 1 記載の除草剤。

【請求項 5】 スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草用である請求項 1 ～ 4 いずれか 1 項記載の除草剤。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項記載の除草剤を適用することを特

徴とするスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除方法。

【請求項 7】 請求項 1～5 いずれか 1 項記載の除草剤を適用することを特徴とする水田の雑草の防除方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、縮合複素環スルホニル尿素化合物を含有する新規な除草剤および水田の雑草の防除方法に関する。特に、本発明の除草剤は、水稻の移植時または移植後に施用することにより水稻に対して極めて優れた選択性を有し、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に高い除草効果を示す除草剤およびそれを用いるスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

これまで、水田用として多くのスルホニル尿素系化合物が実用化され、それらはイネ科雑草に有効な各種のイネ科雑草防除剤との 2 種以上の有効成分を含む混合剤として広く一般に使用されてきたが、近年、ベンスルフロンーメチル、ピラゾスルフロンーエチル、イマゾスルフロンなどのスルホニル尿素系除草剤に対して抵抗性を有する雑草の出現が認められ、その防除が問題となっている。

一般に、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草にはアセト乳酸合成酵素（ALS）を作用点とするスルホニル尿素系除草剤をはじめとする ALS 阻害剤は交差抵抗性を示すことが知られている。しかしながら、これまでの防除法は既存の混合剤にスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に有効な有効成分を添加し、混合剤中の有効成分数を増加させて防除する方法であった（特開平 10-287513 号、特開平 11-228307 号、特開平 11-349411 号）。このような事情から、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に対して満足しうる除草効果を有するとともに混合剤中の有効成分数を減らしうる除草剤が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的の 1 つは、水稻に対して薬害がなく、スルホニル尿素系除草剤抵

抗性雑草に対しても優れた除草効果を有し、混合剤中の有効成分数を減らすことのできる除草剤の開発である。また、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草のみならず、抵抗性雑草以外の1年生広葉雑草および多年生雑草にも優れた除草効果を有するとともに、水稻に対して薬害のない広い除草スペクトラムをもつ除草剤の開発も本発明の目的の1つである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは広い殺草スペクトラムを有し、しかも薬害のない優れた除草剤の開発を目指し研究を重ねたところ、本出願人の特開昭64-38091号の縮合複素環スルホニル尿素化合物の範囲内ではあるが、下記式(I)で表される化合物またはその塩が、他のものに比し、広範囲のスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に対して高い除草効果を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

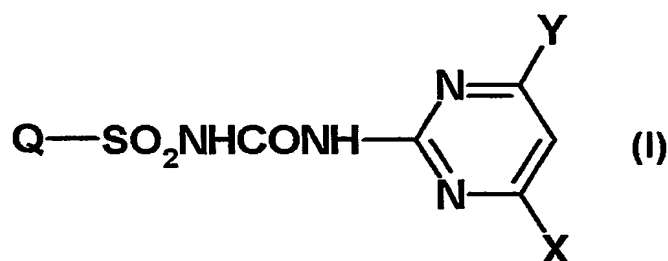
驚くべきことに、下記式(I)の置換基QがQ1からQ3で表される基においてR3が水素の化合物はスルホニルウレア系除草剤感受性雑草には高い除草効果を示すが、同剤抵抗性雑草に対する効果が激減するのに対し、R3が下記置換基の化合物およびQがQ4で表される基である化合物はスルホニルウレア系除草剤抵抗性雑草に対しても感受性雑草に対するのと同等の高い除草効果を維持していることが判明した。

【0005】

すなわち、本発明は、

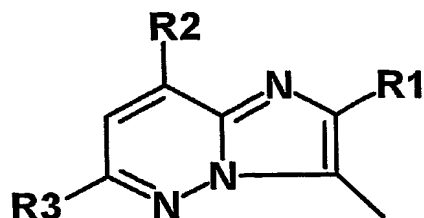
(1) 式

【化3】

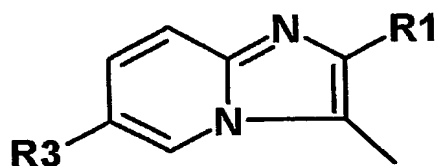


〔式中、Qは、式

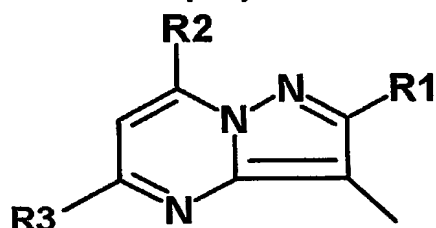
【化 4】



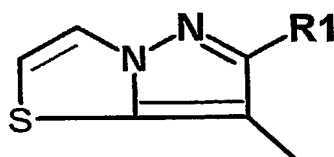
(Q1)



(Q2)



(Q3)



(Q4)

(式中、R1 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を、

R2 は、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、

R3 は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を示す。) で表される縮合複素環基を、

X および Y は、同一または異なって、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。) で表される化合物 (以下、化合物 (I) と称する場合がある) またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に卓効を示す除草剤、

(2) R1 がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルキルチオ基または低級アルキルスルホニル基を、R2 が水素原子、ハロ

ゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R³がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基である上記(1)記載の除草剤、

(3) R¹がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基または低級アルキルスルホニル基を、R²が水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R³がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基である上記(1)記載の除草剤、

(4) Qが式Q¹またはQ⁴で表される縮合複素環基である上記(1)記載の除草剤、

(5) スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草用である上記(1)～(4)いずれか1項記載の除草剤、

(6) 上記(1)～(5)いずれか1項記載の除草剤を適用することを特徴とするスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除方法、および

(7) 上記(1)～(5)いずれか1項記載の除草剤を適用することを特徴とする水田の雑草の防除方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

化合物(I)のQで示される縮合複素環基におけるR¹は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を示す。

R¹における「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ

素等が挙げられる。

R 1 における「低級アルキル基」としては、直鎖または分枝鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル等が挙げられる。「ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基」における「ハロゲン」としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、該低級アルキル基は、置換可能な位置で 1 個以上、好ましくは 1 ～ 3 個のハロゲンによって置換されていてよい。

R 1 における「低級アルコキシ基」としては、直鎖または分枝鎖状の炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ等が挙げられる。「ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基」における「ハロゲン」としては、上記低級アルキル基の場合と同様なものが挙げられ、該低級アルコキシ基は置換可能な位置で 1 個以上、好ましくは 1 ～ 3 個のハロゲンによって置換されていてよい。

R 1 の「低級アルキルチオ基」、「低級アルキルスルホニル基」、「低級アルキルアミノ基」および「ジ低級アルキルアミノ基」における「低級アルキル」としては、上記した「低級アルキル基」と同様なものが挙げられる。

【0007】

R 2 は、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を示し、該「ハロゲン原子」、「ハロゲン」および「低級アルキル基」としては、上記 R 1 と同様なものが挙げられ、低級アルキル基は置換可能な位置で 1 個以上、好ましくは 1 ～ 3 個のハロゲンによって置換されていてよい。

R 3 は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基、アミノ基、低級アルキルアミノ基またはジ低級アルキルアミノ基を示す。該「ハロゲン原子」、「ハロゲン」、「低級アルキル基」および「低級アルコキシ基」としては、上記 R 1 と同様なものが挙げられる。これらの低級アルキル基および低級アルコキシ基も、置換可能な位置で、1 個以上、好ましくは 1 ～ 3 個のハロゲンによって置換されていてよい。

Q で示される縮合複素環基としては、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に対

する活性の高さから式Q1で表されるイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン基、式Q3で表されるピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン基および式Q4で表されるピラゾ[1, 5-b]チアゾール基が好ましい。とりわけ、式Q1で表される基が特に好ましい。

【0008】

化合物(I)において、XおよびYは、同一または異なって、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。これらの「ハロゲン」、「低級アルキル基」、「低級アルコキシ基」および「ハロゲン原子」としても、上記R1と同様なものが挙げられる。これらの低級アルキル基および低級アルコキシ基も、置換可能な位置で、1個以上、好ましくは1～3個のハロゲンによって置換されていてよい。

化合物(I)としては、(a) R1がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、低級アルキルチオ基または低級アルキルスルホニル基を、R2が水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R3がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基であるものが好ましく、さらに(b) R1がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基または低級アルキルスルホニル基を、R2が水素原子、ハロゲン原子またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基を、R3がハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級アルキルスルホニル基またはジ低級アルキルアミノ基を、XおよびYが、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基またはハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基であるものがより好ましい。

【0009】

化合物(I)の代表的な例としては、

- (1) QがQ1、R1がエチル、R2が水素原子、R3がメチルチオ、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (2) QがQ1、R1がメチル、R2が水素原子、R3がエチル、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (3) QがQ1、R1がメチル、R2が水素原子、R3がエチルチオ、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (4) QがQ1、R1がメチル、R2が水素原子、R3がメチルチオ、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (5) QがQ2、R1がメチル、R2がエトキシ、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (6) QがQ3、R1がメチル、R2が水素原子、R3がメトキシ、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (7) QがQ3、R1がメチル、R2が水素原子、R3がエトキシ、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (8) QがQ4、R1がメチルスルホニル、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (9) QがQ1、R1がメチル、R2が水素原子、R3がn-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (10) QがQ1、R1が塩素原子、R2が水素原子、R3がエチル、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (11) QがQ1、R1が塩素原子、R2が水素原子、R3がn-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (12) QがQ1、R1がメチル、R2が水素原子、R3がi-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物(I)、
- (13) QがQ1、R1が塩素原子、R2が水素原子、R3がi-プロピル、XおよびYがメトキシの化合物(I)が挙げられる。

【0010】

化合物(I)は、分子中の置換分中のスルホ基、カルボキシル基等の酸性基が無機塩基、有機塩基等と農業化学的に許容されうる塩基塩を形成することができ

、また、分子中の塩基性の窒素原子および置換分中のアミノ酸基等の塩基性基が無機酸、有機酸等と農業化学的に許容されうる酸付加塩を形成することができる。無機塩基塩としては、例えば、アルカリ金属（例、ナトリウム、カリウムなど）、アルカリ土類金属（例、カルシウムなど）、アンモニアなどの塩、また、有機塩基塩としては、例えば、ジメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピリジン、2-フェニルエチルアミン、ベンジルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン（以下、DBUと略称する）などとの塩などが用いられる。化合物（I）の無機酸付加塩としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸などとの塩が、化合物（I）の有機酸付加塩としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、コハク酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸などとの塩が用いられる。

化合物（I）は、例えば、特開昭64-38091号に記載の方法に従って製造でき、その具体的方法を下記の実施例に示す。

【0011】

化合物（I）またはその塩は、特に、水稻の移植時または移植後に施用することにより水稻に対して極めて優れた選択性を有し、スルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に高い除草効果を示す。

化合物（I）またはその塩を農薬、特に除草剤として使用するにあたっては、一般の農薬のとりうる形態、すなわち、化合物（I）またはその塩の1種または2種以上を使用目的によって適当な液体担体に溶解するか分散させるか、または適当な固体担体と混合するか吸着させ、例えば、乳剤、油剤、噴霧剤、水和剤、粉剤、DL（ドリフトレス）型粉剤、粒剤、微粒剤、微粒剤F、フロアブル剤、ドライフルアブル剤、ジャンボ粒剤、錠剤などの製剤として使用する。これらの製剤は必要に応じ、乳化剤、分散剤、展着剤、浸透剤、湿潤剤、粘漿剤、安定剤などを添加してもよく、自体公知の方法で調製することができる。

使用する液体担体（溶剤）としては、例えば、水、アルコール類（例、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エテレングリコール

等)、ケトン類(例、アセトン、メチルエチルケトン等)、エーテル類(例、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等)、脂肪族炭化水素類(例、ケロシン、燃料油、機械油等)、芳香族炭化水素類(例、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン等)、ハロゲン化炭化水素類(例、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等)、酸アミド類(例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、エステル類(例、酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、脂肪酸グリセリンエステル等)、ニトリル類(例、アセトニトリル、プロピオニトリル等)などの溶媒が適当であり、これらは1種または2種以上を適当な割合で混合して使用する。固体担体(希釈・増量剤)としては、植物性粉末(例、大豆粉、タバコ粉、小麦粉、木粉等)、鉱物性粉末(例、カオリン、ベントナイト、酸性白土、クレイ等のクレイ類、滑石粉、ロウ石粉等のタルク類、珪藻土、雲母粉等のシリカ類等)、アルミナ、硫黄粉末、活性炭などが適当であり、これらは1種または2種以上を適当な割合で混合して使用する。該液体担体または固体担体は、製剤全体に対して通常約1~99重量%程度、好ましくは約1~80重量%程度用いることができる。

【0012】

乳化剤、展着剤、浸透剤、分散剤等として使用される界面活性剤としては、必要に応じて石鹼類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類(例・ノイゲンTM、イー・エー142(E・A142TM、TMは登録商標であることを示す。以下同様)；第一工業製薬(株)製)、ポリオキシエチレンアリールエステル類(例、ノナールTM；東邦化学(株)製)、アルキル硫酸塩類(例、ユマール10TM、ユマール40TM；花王石鹼(株)製)、アルキルスルホン酸塩類(例、ネオゲンTM、ネオゲンTTM；第一工業製薬(株)製、ネオペレックスTM；花王石鹼(株)製)、ポリエチレングリコールエーテル類(例、ノニポール85TM、ノニポール100TM、ノニポール160TM；三洋化成(株)製)、多価アルコールエステル類(例、ツイーン20TM、ツイーン80TM；花王石鹼(株)製)などの非イオン系およびアニオン系界面活性剤が用いられる

。該界面活性剤は、製剤全体に対して、通常 0.1～約 50% 程度、好ましくは約 0.1～25% 程度用いることができる。

化合物 (I) またはその塩の除草剤中の含有割合は乳剤、水和剤などは 1 から 90 重量% 程度が適当であり、油剤、粉剤、DL (ドリフトレス) 型粉剤などとしては 0.01～10 重量% 程度が適当であり、微粒剤 F、粒剤としては 0.05～10 重量% 程度が適当であるが、使用目的によっては、これらの濃度を適宜変更してもよい。乳剤、水和剤などは使用に際して、水などで適宜希釈増量 (例えば 100～100,000 倍) して散布する。

化合物 (I) またはその塩は、除草剤として用いる場合の使用量は、適用場面、適用時期、施用方法、対象雑草、栽培作物等により異なるが一般に有効成分 (化合物 (I) またはその塩) として水田 1 アール当たり 0.05 g から 50 g 程度、好ましくは 0.1 g から 5 g 程度、畑地 1 アール当たり 0.04 g から 10 g 程度、好ましくは 0.08 g から 5 g 程度である。

化合物 (I) またはその塩は、畑地雑草用としては、発芽前土壌処理あるいは茎葉兼土壌処理剤として使用するのが適用である。例えば、本発明の除草剤は 2～3 週間後でも薬害が発現することなく安全に使用できる。

【0013】

本発明の化合物 (I) またはその塩を含有する除草剤は、必要に応じて、1 種または 2 種以上 (好ましくは 1～3 種) の他の除草剤、植物生長調節剤、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤等と同時に施用することができる。また該 1 種または 2 種以上 (好ましくは 1～3 種) の他の除草剤、植物生長調節剤、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤等を配合し、混合使用することもできる。他の除草剤 (除草活性成分) としては、例えば、(1) スルホニル尿素系除草剤 [クロルスルフロン (chlorsulfuron)、スルホメツロンメチル (sulfometuron-methyl)、クロリムロンエチル (chlorimuron-ethyl)、トリアスルフロン (triasulfuron)、アミドスルフロン (amidosulfuron)、オキサスルフロン (oxasulfuron)、トリベニュロンエチル (tribenuron-methyl)、プロスルフロン (prosulfuron)、エタメトスルフロンメチル (ethametsulfuron-methyl)、トリフルスルフロンメチル (triflurosulfuron-methyl)、チフェンスルフロンメチル (thifensulfuron-methyl)、フルザスル

フロン(flazasulfuron)、リムスルフロン(rimsulfuron)、ニコスルフロン(nicosulfuron)、フルピルスルフロン(flupyrsulfuron)、ベンスルフロンメチル(bensulfuron-methyl)、ピラゾスルフロンエチル(pyrazosulfuron-ethyl)、イマゾスルフロン(imazosulfuron)、スルホスルフロン(sulfosulfuron)、シノスルフロン(cinosulfuron)、アジムスルフロン(azimsulfuron)、メトスルフロンメチル(metsulfuron-methyl)、ハロスルフロンメチル(halosulfuron-methyl)、エトキシスルフロン(ethoxysulfuron)、シクロスルファムロン(cyclosulfamuron)、ヨードスルフロン(iodosulfuron)等]、(2) ピラゾール系除草剤 [ピラフルフェンエチル(pyraflufen-ethyl)、ピラゾレート(pyrazolate)、ピラゾキシフェン(pyrazoxyfen)、ベンゾフェナップ(benzofenap)等]、(3) カーバメート系除草剤 [ジアレート(di-allate)、ブチレート(butylate)、トリアレート(tri-allate)、フェンメディファム(phenmedipham)、クロロプロファム(chlorpropham)、アシュラム(asulam)、フェニソファム(phenisopham)、ベンチオカーブ(benthiocarb)、モリネート(molinate)、エスプロガルブ(esprocarb)、ピリブチカルブ(pyributicarb)、ジメピペレート(dimepiperate)、スエップ(swep)等]、(4) クロロアセトアニリド系除草剤 [プロパクロール(propachlor)、メタザクロール(metazachlor)、アラクロール(alachlor)、アセトクロール(acetochlor)、メトラクロール(metolachlor)、ブタクロール(butachlor)、プレチラククロール(pretilachlor)、テニルクロール(thenylchlor)等]、(5) ジフェニルエーテル系除草剤 [アシフルオルフェン(acifluorfen)、オキシフルオルフェン(oxyfluorfen)、ラクトフェン(lactofen)、フォメサフェン(fomesafen)、アクロニフェン(aclonifen)、クロメトキシニル(chlomethoxynil)、ビフェノックス(bifenox)、CNP等]、(6) トリアジン系除草剤 [シマジン(simazine)、アトラジン(atrazine)、プロパジン(propazine)、シアナジン(cyanazine)、アメトリン(ametoryn)、シメトリン(simetryn)、ジメタメトリン(dimethametryn)、プロメトリン(prometryn)等]、(7) フェノキシ酸または安息香酸系除草剤 [2,3,6-TBA、ジカンバ(dicamba)、キンクロラック(quinclorac)、キンメラック(quinmerac)、クロピラリド(clopyralid)、ピクロラム(picloram)、トリクロピル(triclopyr)、フルロキシピル(fluroxypyr)、ベナゾリン(benazolin)、ジクロホップメチル(diclofop-methyl)、フルアジホ

ップブチル(fluazifop-butyl)、ハロキシホップメチル(haloxyfop-methyl)、キザロホップエチル(quizalofop-ethyl)、シハロホップブチル(cyhalohop-buthyl)、2,4-PA、MCP、MCPB、フェノチオール(phenothiol)等]、(8) 酸アミド系または尿素系除草剤[イソキサベン(Isoxaben)、ジフルフェニカン(diflufenican)、ジウロン(diuron)、リニュロン(linuron)、フルオメツロン(fluometuron)、ジフェノクスロン(difenoxyuron)、メチルダウムロン(methyl-daimuron)、イソプロツロン(isoproturon)、イソウロン(isouron)、テブチウロン(tebuthiuron)、メタベンゾチアズウロン(methabenzthiazuron)、プロパニル(propanil)、メフェナセット(mefenacet)、クロメプロップ(clomeprop)、ナプロアニリド(naproanilide)、プロモブチド(bromobutide)、ダウムロン(daimuron)、クミルロン(cumyluron)、エトベンザニド(etobenzanid)、オキサジクロメホン(oxazichlomefone)等]、(9) 有機リン系除草剤[グリホサート(glyphosate)、ビアラホス(bialaphos)、アミプロホスメチル(amiprofos-methyl)、アニロフォス(anilofos)、ベンスリド(bensulide)、ピペロホス(piperophos)、ブタミホス(butamifos)、アニロホス(anilofos)等]、(10) ジニトロアニリン系除草剤[プロモキシニル(bromoxynil)、アイオキシニル(ioxynil)、ジノセブ(dinoseb)、トリフルラリン(trifluralin)、プロジアミン(prodiamine)等]、(11) シクロヘキサンジオン系除草剤[アロキシジム(alloxydim)、セトキシジム(sethoxydim)、クロプロキシジム(cloproxydim)、クレソジム(clethodim)、シクロキシジム(cycloxydim)、トラルコキシジム(tralkoxydim)等]、(12) イミダゾリン系除草剤[イマザメタベンズ(imazamethabenz)、イマザピル(imazapyr)、イマザメタピル(imazamethapyr)、イマゼタピル(imazethapyr)、イマザモックス(imazamox)、イマザキン(imazaquin)等]、(13) ビピリジウム系除草剤[パラコート(paraquat)、ジクワット(diquat)等]、(14) その他の系統の除草剤[ベントゾン(bentazon)、トリジファン(tridiphane)、インダノファン(indanofan)、アミトロール(amtrole)、カルフェントラゾンエチル(carfentrazone-ethyl)、スルフェントラゾン(surfentrazone)、フェンクロラゾールエチル(fenclorazole-ethyl)、フェントラザミド(fentrazamide)、イソキサフルトール(isoxaflutole)、クロマゾン(clomazone)、マレイン酸ヒドラジド(maleic hydrazide)、ピリデート(pyridate)、クロリ

ダゾン(chloridazon)、ノルフルラゾン(norflurazon)、ピリチオバック(pyriithiobac)、ブロマシル(bromacil)、ターバシル(terbacil)、メトリブジン(metribuzin)、オキサジクロメホン(oxaziclomefone)、シンメチリン(cinmethylin)、フルミクロラックペンチル(flumiclorac-pentyl)、シニドンエチル(cinidon-ethyl)、フルミオキサジン(flumioxazin)、フルチアセットメチル(fluthiacet-methyl)、アザフェニジン(azafenidin)、ベンフレセート(benfuresate)、オキサジアゾン(oxadiazon)、オキサジアアルギル(oxadiargyl)、ペントキサゾン(pentoxazone)、シハロホップブチル(cyhalofop-butyl)、カフェンストロール(cafenstrole)、ピリミノバックメチル(pyriminobac-methyl)、ビスピリバックナトリウム(bispyribac-sodium)、ピリベンゾキシム(pyribenzoxim)、ピリフタリド(pyriftalid)、フェントラザミド(fentrazamide)、インダノファン(indanofan)、ACN、ベンゾビスシクロン(benzobicyclon)、ジチオピル(dithiopyr)、ダラポン(dalapon)、クロルチアミド(chlorthiamid)等)等が挙げられる。

【0014】

植物生長調節剤(植物生長調節活性成分)としては、例えば、ヒメキサゾール(hymexazol)、パクロブトラゾール(paclobutrazol)、ウニコナゾール-P(uniconazole-P)、イナベンフィド(inabenfide)、プロヘキサジオンカルシウム(prohexadione-calcium)等があげられる。殺菌剤(殺菌活性成分)としては、例えば、(1) ポリハロアルキルチオ系殺菌剤[キャプタン(captan)等]、(2) 有機リン系殺菌剤[IBP、EDDP、トルクロフォスメチル(tolclofos-methyl)等]、(3) ベンズイミダゾール系殺菌剤[ベノミル(benomyl)、カルベンダジム(carbendazim)、チオファネートメチル(thiophanate-methyl)等]、(4) カルボキシアミド系殺菌剤[メプロニル(mepronil)、フルトラニル(flutolanil)、チフルザミド(thifluzamid)、フラメトピル(furametpyr)、テクロフタラム(teclofthalam)、ペンシクロン(Pencycuron)、カルプロパミド(carpropamid)、ジクロシメット(diclocymet)等]、(5) アシルアラニン系殺菌剤[メタラキシル(metalaxyl)等]、(6) アゾール系殺菌剤[トリフルミゾール(triflumizole)、イプコナジール(ipconazole)、ペフラゾエート(pefurazoate)、プログロラズ(prochloraz)等]、(7) メトキシアクリル酸系殺菌剤[アゾキシストロビン(azoxystrobin)、メトミノストロ

ビン(metaminostrobin)等]、(8) 抗生物質系殺菌剤[バリダマイシンA(validamycin A)、プラストサイジンS(blasticidin S)、カスガマイシン(kasugamycin)、ポリオキシシン(polyoxin)等]、(9) その他の殺菌剤[フサライド(fthalide)、プロベナゾール(probenazole)、イソプロチオラン(isoprothiolane)、トリジクラゾール(tricyclazole)、ピロキロン(pyroquilon)、フェリムゾン(ferimzone)、アシベンゾラルSメチル(acibenzolar S-methyl)、ジクロメジン(diclomezine)、オキシリニック酸(oxolinic acid)、フェナジンオキシド(phenazine oxide)、TPN、イプロジオン(iprodione)等]等があげられる。殺虫剤(殺虫活性成分)としては、例えば、(1) 有機リン系殺虫剤[フェンチオン(fenthion)、フェニトロチオン(fenitrothion)、ピリミホスメチル(pirimiphos-methyl)、ダイアジノン(diazinon)、キナルホス(quinalphos)、イソキサチオン(isoxathion)、ピリダフェンチオン(Pyridafenthion)、クロルピリホスメチル(chlorpyrifos-methyl)、バミドチオン(vamidothion)、マラチオン(malathion)、フェントエート(phenthoate)、ジメトエート(dimethoate)、ジスルフトン(disulfoton)、モノクロトホス(monocrotophos)、テトラクロルビンホス(tetrachlorvinphos)、クロルフェンビンホス(chlorfenvinphos)、プロパホス(propaphos)、アセフェート(acephate)、トリクロルホン(trichlorphon)、EPN、ピラクロホス(pyraclorfos)等]、(2) カルバメート系殺虫剤[カルバリル(carbaryl)、メトルカルブ(metolcarb)、イソプロカルブ(isoprocab) 、BPMC、プロポキスル(propoxur)、XMC、カルボフラン(carbofuran)、カルボスルファン(carbosulfan)、ベンフラガルブ(benfuracarb)、フラチオカルブ(furathiocarb)、メソミル(methomyl)、チオジカルブ(thiodicarb)等]、(3) 合成ピレスロイド系殺虫剤[シクロプロトリン(cycloprothrin)、エトフェンプロックス(ethofenprox)等]、(4) ネライストキシン系殺虫剤[カルタップ(cartap)、ベンスルタップ(bensultap)、チオシクラム(thiocyclam)等]、(5) ネオニコチノイド系殺虫剤[イミダクロプリド(imidacloprid)、ニテンピラム(nitenpyram)、アセタミプリド(acetamiprid)、チアメトキサム(thiamethoxam)、チアクロプリド(thiacloprid)、ジノテフラン(dinotefuran)、クロチアニジン(clothianidin)等]、(6) その他の殺虫剤[ブプロフェジン(buprofezin)、テブフェノジド(tebufenozide)、フィプロニル(fipronil)、エチプロ-

ル (ethiprole) 等]等が挙げられる。殺ダニ剤(殺ダニ活性成分)としては、例えば、ヘキシチアゾクス(hexythiazox)、ピリダベン(pyridaben)、フェンピロキシメート(fenpyroximate)、テブフェンピラド(tebufenpyrad)、クロルフェナピル(chlorfenapyr)、エトキサゾール(etoxazole)、ピリミジフェン(Pyrimidifen)等があげられる。殺線虫剤(殺線虫活性成分)としては、例えば、フォスチアゼート(fosthiazate)等があげられる。このような他の農薬活性成分(例、除草活性成分、植物生長調節活性成分、殺菌活性成分、殺虫活性成分、殺ダニ活性成分、殺線虫活性成分など)は製剤全体に対して通常約0.1~20重量%程度、好ましくは約0.1~10重量%程度用いることができる。

本発明の化合物(I)またはその塩を含有する除草剤には、さらに共力剤(例、ピペロニルブトキシド(piperonyl butoxide)等)、誘引剤(例、オイゲノール(eugenol)等)、忌避剤(例、クレオソート(creosote)等)、色素(例、食用青色1号等)、肥料(例、尿素等)等を適宜混合してもよい。

【0015】

【実施例】

以下に、参考例(合成中間体の合成例)、合成例、製剤例および試験例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例および合成例のカラムクロマトグラフィーにおける溶出溶媒は、TLC(薄層クロマトグラフィー)により観察された溶媒を用いた。TLC観察には、メルク(Merck)社製のシリカゲル60F₂₅₄TLCプレートを、検出方としてUV検出器を採用した。カラム用シリカゲルはメルク社製のシリカゲル60(0.063~0.200mm)を用いた。溶出溶媒として混合溶媒を用いる場合は、カッコ内に各溶媒の容量混合比を示した。プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H NMR)は、内部標準物質としてテトラメチルシランを用い、ブルカーAC-200P(200MHz)およびブルカーAV-400(400MHz)スペクトロメータで測定し、全デルタ値をppmで示した。赤外吸収スペクトル(IR)はパーキンエルマーパラゴン100型FT-IRスペクトロメータで測定し、吸収帯位置を波数(cm⁻¹)で示した。融点は、柳本微量融点測定器を用いて測定した。なお、下記参考例、合成例および表で用いる略

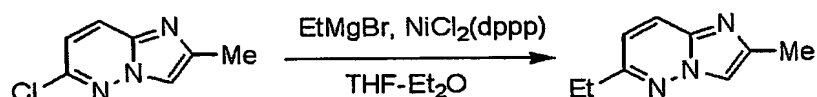
語は、次のような意味を有する。

Me: メチル基、Et: エチル基、n-Pr: ノルマルプロピル基、n-Bu: ノルマルブチル基、i-Bu: イソブチル基、s: シングレット、d: ダブルレット、t: トリプレット、q: クワルテット、br: ブロード、m: マルチプレット、J: カップリング定数、CDCl₃: 重クロロホルム、DMSO-d₆: 重ジメチルスルホキシド、mp: 融点、dec.: 分解、Hz: ヘルツ

参考例 1

6-エチル-2-メチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジンの合成

【化 5】



6-クロロ-2-メチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン (5.00 g, 29.8 mmol) と [1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン] ニッケル(II) ジクロリド (0.08 g, 0.15 mmol) を乾燥エーテル (40 ml) - 乾燥 THF (20 ml) に懸濁し、氷冷下で攪拌しながらエチルマグネシウムブロミドエーテル溶液 (3M, 15 ml, 45 mmol) を 5 分間で滴下した (内温 10℃ 以下)。反応液を室温まで昇温し、同温度で 2 時間、加熱還流下 3 時間攪拌した。反応液を攪拌しながら室温まで放冷し、水 (30 ml) を徐々に加えた。さらに室温で攪拌しながら濃塩酸で pH=5~6 くらいに調節した。有機層と水層を分離し、水層を酢酸エチルで抽出した (70 ml × 2)。有機層を合して水洗した (250 ml × 3)。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム: 酢酸エチル = 2:1 → 1:1) で精製し、得られた粗オイルをさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル) で精製し、目的物を淡紅色オイルとして得た。収量 1.32 g (27.4%)

¹H NMR (CDCl₃, δ): 1.33 (3H, t, J=7.5 Hz), 2.48 (3H, s), 2.82 (2H, q, J=7.5 Hz), 6.87 (1H, d, J=9.2 Hz), 7.65 (1H, s), 7.72 (1H, d, J=9.2 Hz)

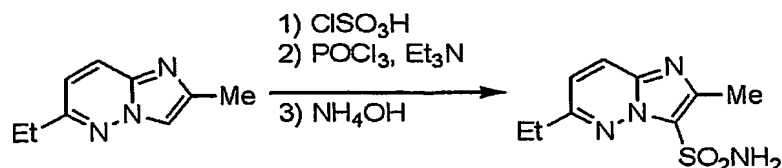
IR (Neat, cm⁻¹): 2973, 2934, 2876, 1543, 1460, 1382, 1333, 1300, 1263, 1155, 1125, 1057, 1000, 820, 726, 699

【0016】

参考例 2

6-エチル-2-メチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-スルホンアミドの合成

【化 6】



6-エチル-2-メチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン (2.70 g, 16.7 mmol) を 1,2-ジクロロエタン (30 ml) に溶解し、室温で攪拌しながらクロロスルホン酸 (1.27 g, 18.5 mmol) を加え、加熱還流下 5 時間攪拌した。反応液を約 70℃ に下げた後、トリエチルアミン (2.38 g, 23.5 mmol) を 1 分間で滴下した。滴下終了後、反応液を加熱還流下で 20 分間攪拌した。その後、反応液を 70℃ くらいまで冷却し、オキシ塩化リン (3.86 g, 25.2 mmol) を 1 分間で滴下した。滴下終了後、加熱還流下で 2 時間攪拌した。反応液を約 50℃ まで放冷し、温水 (50℃ 程度) 50 ml に注ぎ入れた。これを 5 分間攪拌した後有機層を分取した。水層をクロロホルムで抽出した (50 ml × 2)。有機層を合して水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。残渣をアセトニトリル (40 ml) に溶解し、室温で攪拌しながら 14 規定アンモニア水 (7 ml) を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を氷水 (150 ml) にあけ、濃塩酸を用いて pH = 4 くらいに調節すると結晶が生成したのでこれを濾取、水洗後減圧下で乾燥した。その後、結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム : アセトン = 9 : 1 → 4 : 1) で精製した。目的物を白色結晶として得た。収量 1.8 g (44.7%)

mp 215.0-215.5℃

¹H NMR (DMSO-d₆, δ): 1.30 (3H, t, J=7.5 Hz), 2.57 (3H, s), 2.93 (2H, q, J=7.5 Hz), 7.39 (1H, d, J=9.3 Hz), 7.47 (2H, brs), 8.08 (1H, d, J=9.3 Hz)

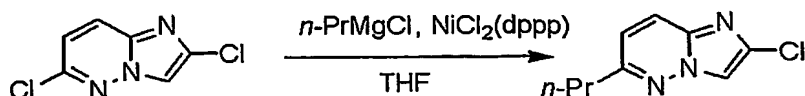
IR (Nujol, cm⁻¹): 3304, 3177, 3090, 1546, 1540, 1507, 1463, 1389, 1362, 1341, 1309, 1201, 1166, 1127, 1086, 1057, 959, 900, 9864, 824, 772, 686, 670, 652, 591, 525

【0017】

参考例 3

2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジンの合成

【化 7】



窒素気流下、100 ml 三口フラスコに、2, 6-ジクロロイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン (1.6 g, 8.5 mmol)、[1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン] ニッケル (II) ジクロリド (触媒量) および脱水テトラヒドロフラン (20 ml) をいれ氷冷下撹拌し、プロピルマグネシウムクロリドテトラヒドロフラン溶液 (2M, 6.4 ml, 12.8 mmol) を 10℃以下で滴下した。滴下終了後、同温度で 1 時間、室温で 1 時間、50～60℃で 2 時間撹拌した。反応終了後、反応液を放冷し、水 (50 ml) をいれ撹拌後、酢酸エチルで抽出した (20 ml×2)。有機相を合して水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=2：1) で精製して、目的物を橙色結晶 (少量の不純物を含む) として得た。収量 0.8 g (48.2 %)

mp 未測定

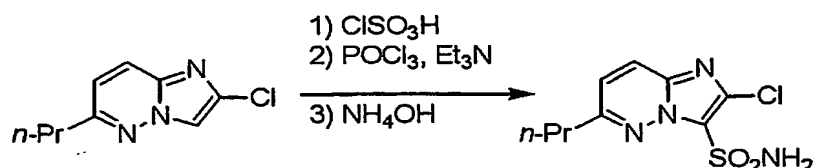
^1H NMR (CDCl_3 , δ): 1.01 (3H, t, $J=7.3$ Hz), 1.7-1.9 (2H, m), 2.79 (2H, t, $J=7.6$ Hz), 6.96 (1H, d, $J=9.3$ Hz), 7.75 (1H, d, $J=9.3$ Hz), 8.19 (1H, d, $J=9.4$ Hz)

【0018】

参考例 4

2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン-3-スルホンアミドの合成

【化 8】



200 ml ナスフラスコに、2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1, 2-b]ピリダジン (0.8 g, 4.1 mmol) およびジクロロエタン (10 ml) をいれ室温で

攪拌し、クロロスルホン酸 (0.54 g, 4.5 mmol)を一気に加え、4 時間加熱還流下攪拌した。反応液を 70℃付近まで冷却し、トリエチルアミン (0.5 g, 5 mmol)を一気に加え固体が溶解するまで攪拌した後、オキシ塩化リン (0.79 g, 5 mmol)を一気に加え、2 時間加熱還流下攪拌した。反応終了後、反応液を放冷し、水 (50 ml)を加えて有機相を分取した。有機相を飽和食塩水で洗浄した後硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、残渣にアセトニトリル (10 ml)および 28%アンモニア水 (4 ml)をいれ、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、水 (100 ml)を加え、希塩酸で pH=2 位に調節し、生成している結晶を濾取、水およびクロロホルムで洗浄後、減圧下で乾燥して、目的物を淡褐色結晶として得た。収量 0.49 g (43.5%; 3 step)

mp 174-5℃

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 0.96 (3H, t, $J=7.4$ Hz), 1.7-1.9 (2H, m), 2.8-3.0 (2H, m), 7.53 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 7.82 (2H, brs), 8.19 (1H, d, $J=9.4$ Hz)

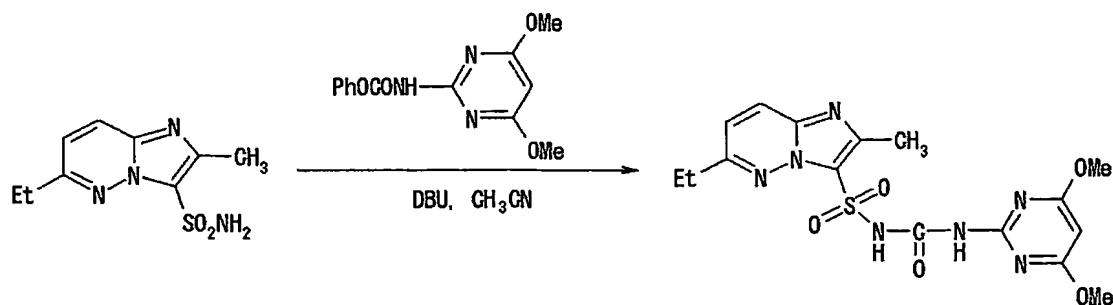
IR (Nujol, cm^{-1}): 3377, 3324, 3189, 1545, 1364, 1322, 1187, 1166, 821, 680, 597

【0019】

合成例 1

1-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-3-(6-エチル-2-メチルミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホニル)ウレア (化合物 No. 13) の合成

【化9】



上記反応式に示すごとく、6-エチル-2-メチルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-スルホンアミド (0.60 g, 2.50 ミリモル) およびフェニル

N-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)カーバメート (0.76 g、2.76ミリモル) をアセトニトリル (10 ml) に懸濁し、氷冷下で攪拌しながら DBU (0.46 g、3.02ミリモル) を加えた。反応液を室温まで昇温し、同温で4時間攪拌した。反応液を氷水 (150 ml) に注ぎ入れ、濃塩酸で pH 3 に調節した。室温で5分間攪拌後、析出した結晶を水、アセトニトリル、ジエチルエーテルの順で洗浄しながらろ取した。減圧乾燥後、目的物を無色結晶として得た。収量 0.55 g (52%)、融点: 172-174℃。

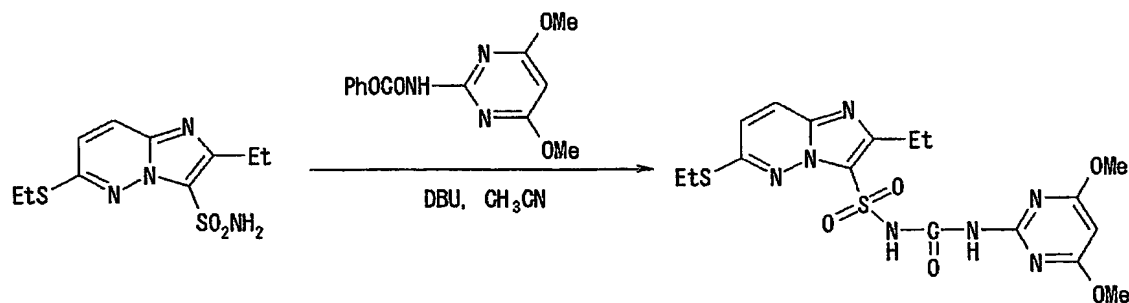
^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 1.02 (3H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 2.64 (3H, s), 2.69 (2H, q, $J=7.5\text{Hz}$), 3.97 (6H, s), 6.03 (1H, s), 7.44 (1H, d, $J=9.4\text{Hz}$), 8.15 (1H, d, $J=9.4\text{Hz}$), 10.56 (1H, s), 13.21 (1H, brs).

【0020】

合成例 2

1-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-3-(2-エチル-6-エチルチオイミダゾ[1,2-b]ピリミジン-3-イルスルホニル)ウレア (化合物 (No. 7) の合成

【化10】



上記反応式に示すごとく、2-エチル-6-エチルチオイミダゾ[1,2-b]ピリミジン-3-イルスルホンアミド (0.19 g、0.66ミリモル) およびフェニル N-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)カーバメート (0.20 g、0.73ミリモル) をアセトニトリル (5 ml) に懸濁し、室温で攪拌しながら DBU (0.11 g、0.73ミリモル) を加えた。室温で2時間攪拌後、反応液を水 (50 ml) にあけ、希塩酸で pH 2 に調節した。析出した結晶を濾取し、水、エーテルの順で結晶を洗浄した。減圧乾燥後、目的物を無色結晶とし

て得た。収量 0.18 g (58%)、融点: 160–165℃ (分解)。

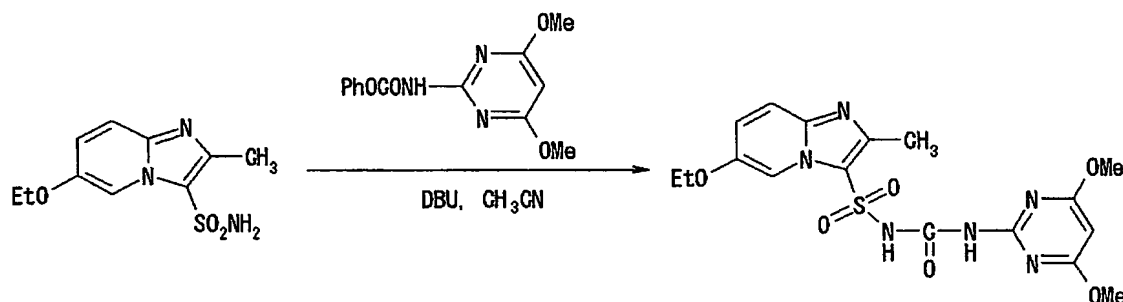
^1H NMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 1.21(3H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 1.31(3H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 3.0–3.2(4H, m), 3.93(6H, s), 6.06(1H, s), 7.42(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$), 8.09(1H, d, $J=9.6\text{Hz}$), 10.59(1H, brs), 12.9(1H, brs).

【0021】

合成例 3

1-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)-3-(6-エトキシ-2-メチルイミダゾ[1,2-a]ピリジン-3-イルスルホニル)ウレア (化合物 No. 32) の合成

【化11】



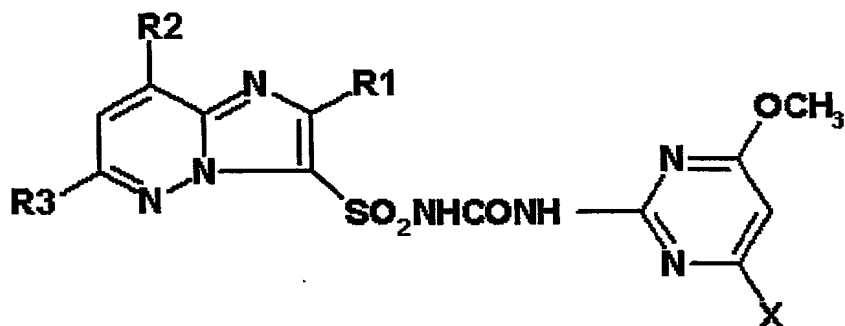
上記反応式に示すごとく、6-エトキシ-2-メチルイミダゾ[1,2-a]ピリジン-3-スルホンアミド (0.04 g, 0.156ミリモル) およびフェニル N-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)カーバメート (0.048 g, 0.172ミリモル) をアセトニトリル (1 ml) に懸濁し、室温で撹拌しながら DBU (0.026 g, 0.172ミリモル) を加えた。室温で2時間撹拌後、反応液を水 (20 ml) にあけ、希塩酸で pH 3 に調節した。析出した結晶を濾取し、水、エーテルの順で結晶を洗浄した。減圧乾燥後、目的物を淡褐色結晶として得た。収量 0.06 g (87%)、融点: 159–164℃ (分解)。

^1H NMR(DMSO- d_6 , δ ppm): 1.38(3H, t, $J=7.0\text{Hz}$), 2.56(3H, s), 3.92(6H, s), 4.05(2H, q, $J=6.9\text{Hz}$), 6.00(1H, s), 7.3–7.5(1H, m), 7.65(1H, d, $J=9.7\text{Hz}$), 8.3–8.4(1H, m), 10.54(1H, brs), 12.7–13.0(1H, brs).

【0022】

同様に、以下の表 1～表 4 に示す化合物および化合物 No. 35 を合成した。また、後の試験例で用いる対照化合物として比較 1 および 2 の化合物も合成した。表中には、上記化合物 No. 13、7 および 32 も併せて示す。

【表 1】

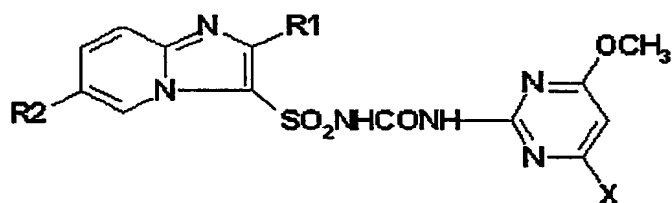


化合物 No.	R1	R2	R3	X	融点(°C)
1	C ₂ H ₅	H	CH ₃	OCH ₃	182-184
2	C ₂ H ₅	H	Cl	OCH ₃	174-175
3	C ₂ H ₅	H	H	OCH ₃	183-185
4	C ₂ H ₅	H	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	174-176
5	C ₂ H ₅	H	OC ₂ H ₅	OCH ₃	180-181
6	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	OCH ₃	118-123(分解)
7	C ₂ H ₅	H	SC ₂ H ₅	OCH ₃	160-165(分解)
8	C ₂ H ₅	H	SCH ₃	OCH ₃	146-148
9	C ₂ H ₅	H	SO ₂ CH ₃	OCH ₃	206-208
10	CF ₃	H	OC ₂ H ₅	OCH ₃	169-171
11	CF ₃	H	SC ₂ H ₅	OCH ₃	179-180
12	CF ₃	H	SCH ₃	OCH ₃	266-267
13	CH ₃	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	172-174
14	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	183-185(分解)
15	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	266-268(分解)

16	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	OCH ₃	168-170(分解)
17	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	241
18	CH ₃	H	SC ₂ H ₅	OCH ₃	163-165
19	CH ₃	H	SCH ₃	OCH ₃	178-180(分解)
20	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	OCH ₃	191-193(分解)
21	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃	OCH ₃	246-248(分解)
22	Cl	H	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	193-195
23	Cl	H	OC ₂ H ₅	OCH ₃	168-169
24	Cl	H	OC ₃ H ₇ (i)	OCH ₃	178-180
25	Cl	H	SC ₂ H ₅	OCH ₃	180-182
26	Cl	H	SCH ₃	OCH ₃	163-165
27	Cl	H	SCH ₃	CH ₃	172-174
28	n-C ₃ H ₇	H	Cl	OCH ₃	183-188(分解)
29	n-C ₃ H ₇	H	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	203-206(分解)
30	n-C ₃ H ₇	H	OC ₂ H ₅	OCH ₃	177-178(分解)
31	n-C ₃ H ₇	H	SCH ₃	OCH ₃	176-178(分解)
比較 1	CH ₃	H	H	OCH ₃	173-175(分解)
比較 2	Cl	H	H	OCH ₃	189-190

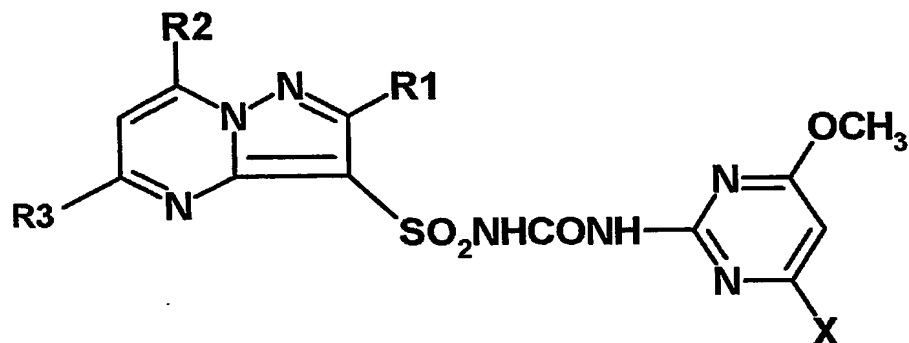
【0023】

【表 2】



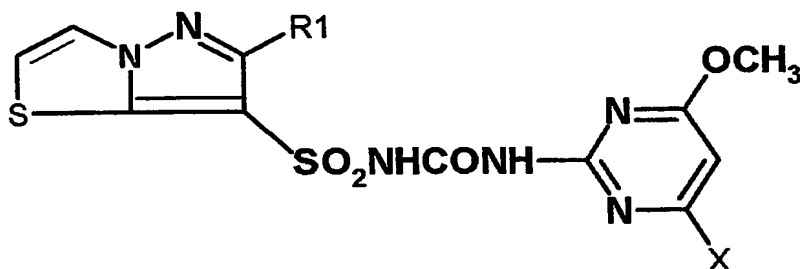
化合物 No.	R1	R2	X	融点(℃)
32	CH ₃	OC ₂ H ₅	OCH ₃	159-164(分解)

【表 3】



化合物 No.	R1	R2	R3	X	融点(°C)
33	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	211-213
34	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	OCH ₃	-185

【表 4】



化合物 No.	R1	X	融点(°C)
35	SO ₂ CH ₃	OCH ₃	190-201

【0024】

NMR データ (DMSO-d₆, δ ppm)

化合物No. 1 :

1.32(3H, t, J=7.5Hz), 2.37(3H, s), 3.06(2H, q, J=7.5Hz), 3.99(6H, s),
 6.02(1H, s), 7.38(1H, d, J=9.3Hz), 8.14(1H, d, J=9.3Hz), 10.55(1H, s),
 13.26(1H, brs).

化合物No. 4 :

1.28(3H, t, J=7.5Hz), 2.94(6H, s), 2.98(2H, q, J=7.5Hz), 3.92(6H, s),
6.01(1H, s), 7.22(1H, d, J=10.0Hz), 7.90(1H, d, J=10.0Hz), 10.53(1H,
s), 12.85(1H, brs).

化合物No. 6 :

1.30(3H, t, J=7.5Hz), 3.03(2H, q, J=7.5Hz), 3.80(3H, s), 3.92(6H, s),
6.02(1H, s), 7.15(1H, d, J=9.7Hz), 8.10(1H, d, J=9.7Hz), 10.56(1H, s),
13.01(1H, brs).

化合物No. 7 : 合成例 2 参照。

化合物No. 9 :

1.36(3H, t, J=7.5Hz), 3.18(2H, q, J=7.5Hz), 3.26(3H, s), 3.95(6H, s),
5.99(1H, s), 7.99(1H, d, J=9.5Hz), 8.58(1H, d, J=9.5Hz), 10.56(1H, s),
13.34(1H, brs).

化合物No. 10 :

1.24(3H, t, J=7.0Hz), 3.94(6H, s), 4.20(2H, q, J=7.0Hz), 6.06(1H, s),
7.31(1H, d, J=9.8Hz), 8.34(1H, d, J=9.8Hz), 10.70(1H, brs), 13.26(1H,
brs).

化合物No. 11 :

1.24(3H, t, J=7.3Hz), 3.08(2H, q, J=7.3Hz), 3.94(6H, s), 5.94(1H, s),
7.58(1H, d, J=9.6Hz), 8.28(1H, d, J=9.6Hz), 10.69(1H, brs), 13.21(1H,
brs).

化合物No. 12 :

2.49(3H, s), 3.93(6H, s), 6.04(1H, s), 7.63(1H, d, J=9.6Hz), 8.29(1H, d, J=9.6Hz), 10.69(1H, brs), 13.23(1H, brs).

化合物No. 1 3 : 合成例 1 参照。

化合物No. 1 5 :

2.46(3H, s), 2.55(3H, s), 2.92(6H, s), 3.92(6H, s), 6.02(1H, s), 7.10-7.11(1H, m), 10.52(1H, s), 12.83(1H, s).

化合物No. 2 0 :

2.44(3H, s), 2.50(3H, s), 2.62(3H, s), 3.93(6H, s), 6.03(1H, s), 7.32(1H, s), 10.56(1H, s), 12.93(1H, s).

化合物No. 2 8 :

0.98(3H, t, J=7.4Hz), 1.7-1.9(2H, m), 3.04(2H, t, J=7.4Hz), 3.99(6H, s), 6.01(1H, s), 7.63(1H, d, J=9.5Hz), 8.35(1H, d, J=9.5Hz), 10.58(1H, s), 13.38(1H, s).

化合物No. 2 9 :

0.95(3H, t, J=7.3 Hz), 1.7-1.9(2H, m), 2.9-3.0(8H, m), 3.92(6H, s), 6.03(1H, s), 7.23(1H, d, J=10.0Hz), 7.90(1H, d, J=10.0Hz), 10.54(1H, s), 12.9(1H, s).

化合物No. 3 0 :

0.97(3H, t, J=7.3Hz), 1.22(3H, t, J=7.1Hz), 1.7-1.9(2H, m), 2.98(2H, t, J=7.4Hz), 3.93(6H, s), 4.15(2H, q, J=7.0Hz), 6.05(1H, s), 7.12(1H, d, J=9.7Hz), 8.13(1H, d, J=9.7Hz), 10.58(1H, s), 13.0(1H, s).

化合物No. 3 1 :

0.97(3H, t, $J=7.3\text{Hz}$), 1.7-1.9(2H, m), 2.45(3H, s), 3.00(2H, t, $J=7.5\text{Hz}$), 3.93(6H, s), 6.05(1H, s), 7.45(1H, d, $J=9.6\text{Hz}$), 8.09(1H, d, $J=9.5\text{Hz}$), 10.58(1H, s), 12.9-13.0(1H, brs).

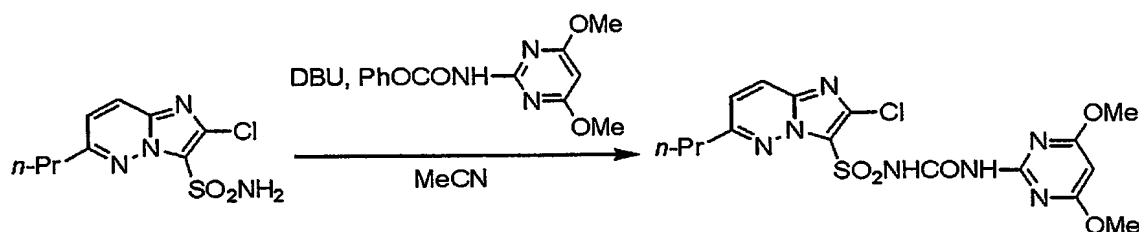
化合物No. 32 : 合成例3 参照。

【0025】

合成例4

1-(2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホニル)-3-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)ウレア
(化合物No. 38) の合成

【化12】



25 ml ナスフラスコに、2-クロロ-6-n-プロピルイミダゾ[1,2-b]ピリダジン-3-イルスルホンアミド (0.49 g, 1.78 mmol)、フェニル N-(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)カーバメート (0.55 g, 2 mmol) およびアセトニトリル (5 ml) をいれ室温で攪拌し、DBU (0.31 g, 2 mmol) を一気に加え、室温で3時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 (50 ml) にあけ、希塩酸で pH=2 位に調節すると結晶が生成した。これを濾取し、水、アセトン、エーテルで順次洗浄した後減圧下で乾燥して目的物を淡褐色結晶として得た。

収量 0.71 g (89.5%)

mp 199-201°C (dec.)

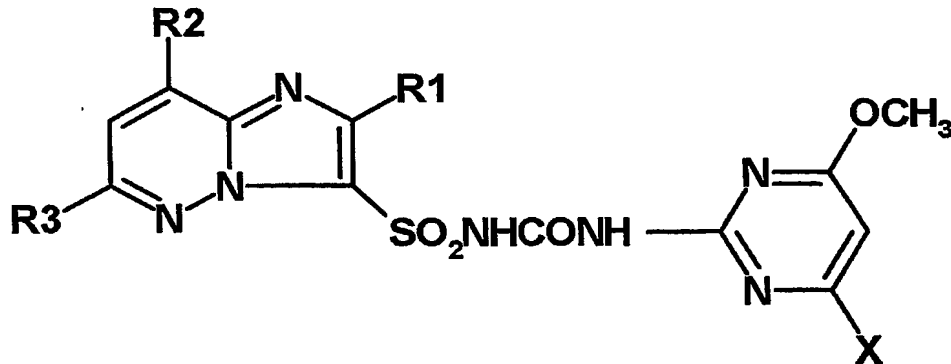
^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 0.70 (3H, t, $J=7.3\text{ Hz}$), 1.4-1.5 (2H, m), 2.6-2.7 (2H, m), 3.97 (6H, s), 6.08 (1H, s), 7.57 (1H, d, $J=9.5\text{ Hz}$), 8.26 (1H, d, $J=9.4\text{ Hz}$), 10.68 (1H, brs), 13.4-13.5 (1H, m)

IR (Nujol, cm^{-1}): 3643, 1720, 1703, 1607, 1573, 1453, 1359, 1324, 1290, 1199, 1162, 1016, 888, 840, 629, 589, 514

同様にして、以下の表 5 に示す化合物 No. 36、37 および 39～45 を合成した。表中には上記化合物 No. 38 も示す。

【0026】

【表 5】



化合物 No.	R1	R2	R3	X	融点(°C)
36	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	OCH ₃	180-184(分解)
37	Cl	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	162-166
38	Cl	H	n-C ₃ H ₇	OCH ₃	199-201(分解)
39	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	OCH ₃	164-165(分解)
40	Cl	H	i-C ₃ H ₇	OCH ₃	197-199
41	Cl	H	n-C ₄ H ₉	OCH ₃	164-167
42	Cl	H	i-C ₄ H ₉	OCH ₃	171-174
43	Cl	H	CH ₂ =CH	OCH ₃	140-144
44	Cl	H	o-C ₂ H ₅	OCH ₃	170-173
45	Cl	H	CH ₃ CH=CH	OCH ₃	170-174

【0027】

試験例 1

5 cm×5 cm のジフィーポット™ に水田土壌をつめ、入水後、スルホニル尿素系除草剤感受性イヌホタレイ、スルホニル尿素系除草剤感受性アゼナ、スルホニル尿素系感受性アメリカアゼナ、スルホニル尿素系除草剤抵抗性イヌホタレイ、スルホニル尿素系除草剤抵抗性アゼナおよびスルホニル尿素系除草剤抵抗性

アメリカアゼナの種子を播き、湛水条件下で所定期間栽培する。植物が2葉期に達したとき、植物が生育するジフィーポットを所定数150cm²の角型プラスチックポットに移し、湛水を3cmとした後、化合物を含む薬剤希釈液を1アール当たり1gとなるようにポット中に施用する。なお、薬剤希釈液は化合物1.5gを界面活性剤ツイーン20™2% (W/V) を含むN, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 2Lに溶解し、水で希釈して全量10Lにしたものである。

薬剤処理3週間後に各種雑草に対する効果を表6に示す基準によって評価する。

【表6】

指数	効果	抑制率 (殺草率) %
0	無	0
1	微	0 ~ 20
2	小	21 ~ 40
3	中	41 ~ 60
4	大	61 ~ 80
5	極大	81 ~ 100

結果を表7および表8に示す。

【0028】

【表 7】

化合物 No.	S イソタリ	S アセナ	S アメリカ アセナ	R イソタリ	R アセナ	R アメリカ アセナ
4	5	5	5	5	3	5
7	5	5	5	5	3	4
8	5	5	5	5	5	5
9	5	5	5	5	3	5
11	5	5	5	5		5
12	5	5	5	5	3	5
13	5	5	5	5	5	5
14	5	5	5	5	3	4
16	5	5	5	5	4	5
18	5	5	5	5	5	5
19	5	5	5	5	5	4
23	5	5	5	5		4
25	5	5	5	5		4
26	5	5	5	5	3	4
31	5	5	5	5		4
34	4	5		4		5
35	5	5	5	5	3	5
比較 1	5	5	5	2	0	1
比較 2	5	5	5	0	0	0

【0029】

【表 8】

化合物 No.	S イヌホタルイ	S アゼナ	S アメリカ アゼナ	R イヌホタルイ	R アゼナ	R アゼナ
36	5	5	5	5	5	5
37	5	5	5	5	5	5
38	5	5	5	5	5	5
39	5	5	5	5	5	5
40	5	5	5	5	5	5

S：スルホニル尿素系除草剤感受性

イヌホタルイ、アゼナ：京都府産、アメリカアゼナ：茨城県真壁町産

R：スルホニル尿素系除草剤抵抗性

イヌホタルイ：北海道岩見沢市産、アゼナ：宮城県田尻町産、

アメリカアゼナ：山形県川西町産

【0030】

【発明の効果】

本発明の除草剤は、水田におけるスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草をも含めた雑草防除のために有用であり、混合剤中の有効成分数を減じることにも有用である。

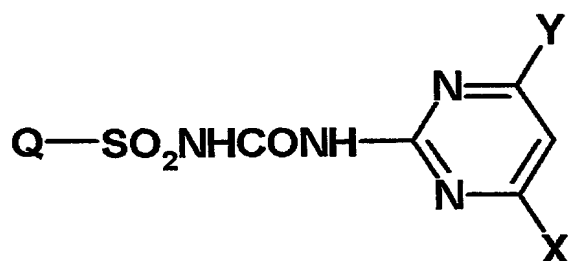
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水田におけるスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除に卓効を示し、混合剤中の有効成分数を減じることのできる除草剤の提供。

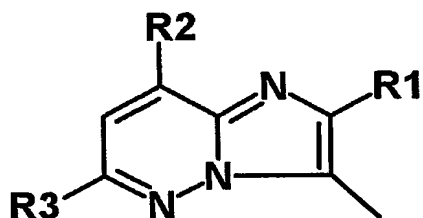
【解決手段】 式

【化1】

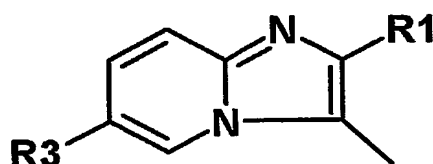


〔式中、Qは、式

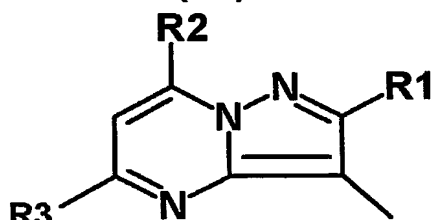
【化2】



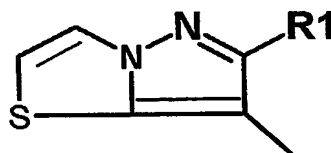
(Q1)



(Q2)



(Q3)



(Q4)

(式中、R1、R2およびR3は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基等を示す。) で表される縮合複素環基を、XおよびYは、同一または異なって、それぞれハロゲンで置換されていてもよい低級アルキル基、ハロゲンで置換されていてもよい低級アルコキシ基等を示す

。〕で表される化合物またはその塩を含有するスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草に卓効を示す除草剤およびそれを用いるスルホニル尿素系除草剤抵抗性雑草の防除方法。

【選択図】なし

【書類名】 出願人名義変更届

【整理番号】 185282

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2002-219786

【承継人】

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋二丁目13番10号

 【氏名又は名称】 住化武田農薬株式会社

【承継人代理人】

 【識別番号】 100062144

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 青山 葆

【承継人代理人】

 【識別番号】 100086405

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河宮 治

【承継人代理人】

 【識別番号】 100081422

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 田中 光雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013262

 【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

 【物件名】 承継人であることを証明する書面 1

 【援用の表示】 特願2002-010246で提出のものを援用する。

 【物件名】 委任状 1

 【援用の表示】 平成14年12月20日提出の包括委任状

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-219786
受付番号	50201958589
書類名	出願人名義変更届
担当官	鎌田 柁規 8045
作成日	平成15年 2月26日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	502433575
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋二丁目13番10号
【氏名又は名称】	住化武田農薬株式会社

【承継人代理人】

申請人	
【識別番号】	100062144
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP ビル 青山特許事務所
【氏名又は名称】	青山 葆

【承継人代理人】

【識別番号】	100086405
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP ビル 青山特許事務所
【氏名又は名称】	河宮 治

【承継人代理人】

【識別番号】	100081422
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP ビル 青山特許事務所
【氏名又は名称】	田中 光雄

次頁無

特願 2002-219786

出願人履歴情報

識別番号

[000002934]

1. 変更年月日

1992年 1月22日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

氏 名

武田薬品工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 5月 9日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

氏 名

武田薬品工業株式会社

特願 2002-219786

出願人履歴情報

識別番号

[502433575]

1. 変更年月日

2002年11月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋二丁目13番10号

氏 名

住化武田農薬株式会社